

*Über das chemische und elektrolytische Verhalten des Quecksilbers bezüglich dessen Nachweisbarkeit im Allgemeinen und in thierischen Substanzen insbesondere.*

Von **Dr. F. C. Schneider**,

k. k. Professor.

**I.**

Die Frage, auf welchen Wegen die Ausscheidung des Quecksilbers nach dessen arzneilicher Anwendung aus dem Organismus erfolge, und insbesondere, ob dieses Metall durch den Harn entleert werde, hat seit jeher die Aufmerksamkeit der Ärzte und Chemiker beschäftigt.

Die hierauf bezüglichen Untersuchungen haben jedoch zu sehr verschiedenen, sich zum Theile geradezu widersprechenden Ergebnissen geführt.

Während Petronius <sup>1)</sup>, Breger, Valvasor, Guidot, Vercelloni, Burghardt, Didier, Cantu <sup>2)</sup> Landerer, Audouard <sup>3)</sup>, Miahle <sup>4)</sup>, Orfila <sup>5)</sup>, Van der Broek <sup>6)</sup> Quecksilber

<sup>1)</sup> Petronius de morbo gallico libr. VI, c. 1 will Quecksilber im Harne eines an Mercurialsalivation leidenden Mannes gesehen haben. Er berichtet: Cum urina quando spumosa bullas argento vivo obductas et quod mirum est, supernatantes, has quidem milio majores, has vero minores reddebat. Ubi vero urina sine spuma fuerat, tales bullae non apparuere, sed illud postremo dubium omne dissolvit, quod aureus nummus ab illis albo colore inficeretur.

<sup>2)</sup> Cantu, Annal. de Chim. et de Phys. T. 27, p. 335 will aus dem Bodensatze von 60 Pfund Harn, der von mehreren die Schmiereur gebrauchenden Personen gesammelt wurde, durch die Destillation über 20 Grane Quecksilber, ungerechnet der im Retortenhalse zurückgebliebenen Menge, abgeschieden haben.

<sup>3)</sup> Audouard, Journ. de Chim. méd. 843, mars, p. 137 fand Quecksilber im Harne Syphilitischer, die mit Ätzensublimat behandelt wurden.

<sup>4)</sup> Miahle, Annal. d. Chim. et de Phys., série 3, 1842, t. 5, nahm 0.6 Gramm Calomel und fand, dass nach 12 Stunden in seinem Harne eingelegte Kupferstäbchen sich mit Quecksilber bedeckten.

<sup>5)</sup> Orfila, Journ. de Chem. méd. 1842, konnte in 32 Pfund Harn nach Cantu's Verfahren kein Quecksilber nachweisen, dagegen fand er nach seiner eigenen Methode Quecksilber im Harne von Individuen, die mit Mercur behandelt wurden.

<sup>6)</sup> Van den Broek konnte nach mässigen Gaben von Sublimat im Kaninchenharne Quecksilber nachweisen. Donders Physiol. Bd. 1, p. 475.

im Harne gefunden haben wollen, konnten Tiedemann und Gmelin <sup>1)</sup> weder im Harne eines Hundes, noch in dem eines Pferdes dasselbe entdecken, ungeachtet sie jenem drei Drachmen essigsäures-, diesem eine halbe Unze Cyanquecksilber beigebracht hatten. Eben so vergeblich suchte Wöhler <sup>2)</sup> im Harne eines die Schmiereur gebrauchenden Mannes nach Quecksilber und auch in Liebig's Laboratorium <sup>3)</sup> konnte dasselbe im Harne Syphilitischer, die mit Mercurialien behandelt wurden, nicht nachgewiesen werden. Melsens und Hannon glaubten beobachtet zu haben, dass bei Hydrargyrose durch die innerliche Anwendung von Jodkalium die Ausscheidung des Quecksilbers durch den Harn befördert werde.

Im Zusammenhange mit dieser, durch die Erfahrung bei weitem noch nicht jedem Zweifel entrückten, Wahrnehmung steht die Behauptung einiger Ärzte, dass es keine secundäre Syphilis gebe, und dass die sogenannten secundären syphilitischen Leiden Wirkungen des Mercurialgebrauches seien. — Für diese Behauptung hat man chemische Beweismittel angestrengt. Der Harn Syphilitischer, welche vordem mit Mercur und hierauf erfolgreich mit Jodkalium behandelt wurden, soll Quecksilber enthalten.

Die schon früher nicht unwichtige Frage erlangt durch diese Doctrin eine erhöhte, unmittelbar praktische Bedeutung, sie war deshalb in jüngster Zeit Veranlassung zu näheren Untersuchungen <sup>4)</sup>.

Insoweit die, bis nun bekannt gewordenen, Ergebnisse sich auf den chemischen Theil der Frage beziehen, scheinen dieselben noch mancher Prüfung bedürftig. Eigene Untersuchungen führten mich zur Wahrnehmung, dass die üblichen Methoden, nach welchen thierische Substanzen auf Quecksilber geprüft werden, unzulänglich sind, den entschiedenen Nachweis zu liefern, ob dieses Metall in dem Untersuchungsobjecte vorhanden sei oder fehle.

<sup>1)</sup> Tiedemann und Gmelin, Versuche über die Wege, auf welchen Substanzen aus dem Magen und Darmcanal in's Blut gelangen. 820. Vers. 8, p. 17 und Vers. 12, p. 32. Der Nachweis war durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Untersuchungsobjecte versucht.

<sup>2)</sup> Tiedemann und Treviranus, Zeitschrift für Physiologie, Bd. 1, p. 303.

<sup>3)</sup> Voit, Physiologisch-chemische Untersuchungen 1837, pag. 30.

<sup>4)</sup> Virchow, Über die Natur der constitutionellen syphilitischen Affectionen. Dessen Archiv 1859, Bd. 13. — Waller, Beiträge zur Lösung einiger Streitfragen in der Syphilidologie. Prager Vierteljahresschrift für praktische Heilkunde. 1859, Bd. 16, p. 133.

Wie geringe die Menge von Quecksilber sein könne, um sie noch mit Bestimmtheit in thierischen Substanzen nachzuweisen, ist bisher unerörtert geblieben, und doch muss dies vor allem bekannt sein, weil, wenn überhaupt eine Ausscheidung des Quecksilbers durch den Harn stattfindet, nur sehr geringe Mengen davon vorkommen können, da von den wirksameren Mercurialpräparaten nur kleine arzneiliche Gaben, die sich innerhalb den Bruchtheilen eines Grans bewegen, Tag über gereicht werden.

Es ist also vorerst zu untersuchen, ob der analytischen Chemie hinreichend empfindliche Fällungsmittel zu Gebote stehen, um selbst so kleine Mengen zu entdecken, ob es durch Benützung bestimmter Lösungsmittel gelinge, aus einer grösseren Menge von organischer Substanz und anorganischen Salzen das Quecksilber abzuscheiden und so seinen Fällungsmitteln zugänglicher zu machen, durch welche Reactionen endlich selbst die kleinsten Mengen von Quecksilber in Formen übergeführt werden können, welche die Vornahme weiterer bestätigender Versuche ermöglichen.

Wenn in solcher Art die Leistungsfähigkeit der Methoden ermittelt und die Bedingungen festgestellt sind, unter welchen es gelingt die Anwesenheit des Quecksilbers in thierischen Substanzen auf eine Irrthum und Täuschung ausschliessende Weise zu erkennen, dann lassen sich die Widersprüche in den Angahen der früheren Forscher einer unbefangenen Würdigung unterziehen, der Werth und die Tragweite der bis nun bekannt gewordenen Untersuchungen bemessen.

## II.

Über die Reactions Grenzen, bis zu welchen das Quecksilber aus Lösungen fällbar ist, liegen nur wenige Bestimmungen vor, und diese liessen es gänzlich unbeachtet, ob und welchen Einfluss die absolute Menge des vorhandenen Quecksilbers bei gleichen Verdünnungsgraden übe, ob durch dieselbe die Reactions Grenze verrückt werde.

Nach Pfaff werden Auflösungen des Quecksilberoxyduls durch Chlorwasserstoff und durch Chlormetalle bis zur 80.000fachen Verdünnung gefällt, die Oxydverbindungen und das ihnen correspondirende Chlorid geben nach Lassaigne in 20.000 Theilen Lösungsmittel noch Niederschläge mit Schwefelkalium, mit Ammoniak, und nach

Geiger auch mit Zinnchlorür; wogegen bei 40.000facher Verdünnung nur mehr eine opalisirende Trübung in der Lösung stattfindet. Nach Reinsch darf die Wassermenge nicht über 15.000 Theile betragen, wenn die regulinische Fällung des Quecksilbers durch Kupfer dem unbewaffneten Auge noch wahrnehmbar sein soll; bei 50.000 Theilen Wasser ist längeres Kochen unter Zusatz von Salzsäure nöthig, damit mikroskopisch erkennbare Quecksilberkügelchen auf Kupfer sich fixiren können. Ein Goldplättchen, das mit einem Stückchen Zinn in Berührung gebracht ist, färbt sich nach Lassaigne in einer Sublimatlösung erkennbar weiss, wenn die Menge des Lösungsmittels nicht über 5.000 Theile beträgt.

Nach diesen Bestimmungen müsste man auf den Nachweis des Quecksilbers verzichten, sobald dessen Menge weniger als den 20.000—40.000<sup>sten</sup> Theil des Untersuchungsobjectes beträgt. — Meine Versuche über die Reactions Grenzen haben zu anderen Ergebnissen geführt.

Bei der Untersuchung thierischer Substanzen müssen vor allem die organischen Stoffe durch Oxydationsmittel — am gewöhnlichsten durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure — zerstört werden. Dadurch wird das in welcher immer für einer Form im Probeobjecte enthaltene Quecksilber in Einfach-Chlorquecksilber oder in das correspondirende Oxyd verwandelt. Deshalb habe ich zu meinen Versuchen nur Lösungen dieser Verbindung benützt; als Fällungsmittel wählte ich Schwefelwasserstoff, Schwefel-Ammonium, Ammoniak und Zinnchlorür, weil ich mich überzeugte, dass für alle übrigen Reagentien auf Einfach-Chlorquecksilber die Fällungsgrenze schon innerhalb der 10.000fachen Verdünnung gelegen ist.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt in Auflösungen des Einfach-Chlorquecksilbers noch sammelbare Niederschläge, wenn

0·002 Grm. HgCl	in	100 CC.
0·005	„	„ „ 300
0·010	„	„ „ 1500
0·016	„	„ „ 2000
0·020	„	„ „ 4000

Wasser gelöst der Einwirkung dieses Gases bis zur Sättigung der Flüssigkeit ausgesetzt werden. Die Niederschläge kommen jedoch erst nach längerem Stehen zum Vorscheine. Die Lösungen färhen sich allmählich in dem Verhältnisse stärker dunkelbraun, je mehr

Quecksilber, unabhängig vom Verdünnungsgrade vorhanden ist. Erhebt sich letzteres auf 0·050 Grm. in 100.000facher Verdünnung, so wird die Färbung schon bei den ersten Gasblasen merklich, bei 0·005 Grm. dagegen in 1 Liter Wasser kann sie selbst nach Sättigung der Lösung mit Schwefelwasserstoff nur auf einem weissen Hintergrunde deutlich wahrgenommen werden und 0·002 Grm. HgCl in 500 CC. Wasser gelöst, bringen gar keine bestimmt erkennbare Veränderung mit Schwefelwasserstoff hervor, es setzt sich selbst nach langem Stehen kein Niederschlag ab.

Schwefelwasserstoff - Schwefelammonium verhält sich gegen Quecksilberlösungen im Allgemeinen wie der Schwefelwasserstoff; die Reaction verliert jedoch an Empfindlichkeit und Schärfe. 0·005 Grm. HgCl in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser gelöst, geben keinen sammelbaren Niederschlag und in 1 Liter Wasser erzeugen sie nur mehr eine undeutliche dunkle Färbung. 0·010 Grm. HgCl in 2 Litres Wasser erzeugen allerdings mit Schwefel-Ammonium eine dunkle Färbung, aber es scheidet sich selbst nach längerem Stehen kein Niederschlag aus. Mi a h l e gibt an, das Schwefelquecksilber sei in Schwefel-Ammonium löslich; man fühlt sich versucht dieser Angabe beizustimmen, da in Lösungen, welche nur wenige Milligrammes Quecksilberchlorid enthalten, nach Zusatz von Schwefel-Ammonium sehr oft nur dunkelbraune Färbungen erzeugt werden, ohne dass es selbst nach mehrtägigem Stehen zur Abscheidung eines Niederschlages käme. Zuweilen erscheinen diese unter vollständiger Entfärbung der Lösung, wenn man neuerdings Schwefel-Ammonium oder Schwefelwasserstoff zusetzt, und dann findet sich in der wasserhell gewordenen Flüssigkeit keine Spur von Quecksilber.

Solche braun gefärbte Lösungen werden immer erhalten, wenn 0·010—0·020 Grm. HgCl in mindestens 10.000facher Verdünnung entweder mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, oder wenn wenige Tropfen Schwefel-Ammonium mittelst eines Glasstabes rasch in der Flüssigkeit vertheilt werden. Ist die Menge des HgCl bedeutender, so treten aber immer Niederschläge durch die beiden Fällungsmittel auf, deren Färbung jedoch nach der Menge des zugesetzten Reagens verschieden ist.

Vieles ungünstiger gestalten sich die Reactionsverhältnisse, wenn das HgCl statt in Wasser im Harne gelöst wird. Man erhält allerdings selbst bei 100.000facher Verdünnung durch Schwefel-

wasserstoffgas eine sammelbare Fällung, wenn frisch gelassener Harn mit 0·010—0·020 Grm. HgCl vermischet, sogleich mit diesem Gase gesättiget wird. Lässt man aber mit HgCl versetzten Harn mehrere Tage stehen, oder dampft man solchen Harn unter Zusatz von chloresurem Kali und Chlorwasserstoffsäure ein und nimmt den Rückstand in Wasser auf, so entsteht durch Schwefelwasserstoff, selbst wenn 0·020, 0·030, 0·50 Grm. HgCl vorhanden sind, nur eine lehnartige Trübung, aus der sich allerdings schmutziggelbe Flocken, aber kein schwarzes Schwefelquecksilber abscheiden. Die Flüssigkeit wird nicht klar, sie mag an einen warmen oder kalten Ort gestellt werden und lässt sich auch nicht klar filtriren. Untersucht man Filtrat und Filtrerrückstand nach vorgängiger Oxydation, so lässt sich durch Elektrolyse auf die bald zu erörternde Weise in beiden Quecksilber nachweisen. Es konnte selbst bei 0·100 Grm. HgCl, die in 4 Litres Harn gelöst waren, nach der eben erwähnten Weise behandelt, keine Fällung von schwarzem Schwefelquecksilber erhalten werden, es schied sich auch in diesem Falle aus der trüben Flüssigkeit erst nach längerem Stehen ein schmutzig gelber Niederschlag aus, der organische Substanz, ausgeschiedenen Schwefel, phosphorsaure alkalische Erden und Schwefelquecksilber enthält. Wird dieser Niederschlag mit Ammoniak und schwefelammoniumhäftigem Wasser gewaschen, dann in einer Lösung von Schwefelnatrium digerirt, so geht das Schwefelquecksilber in letztere Lösung über und kann daraus durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden werden. Die Menge des Niederschlages entspricht aber nicht jener, die aus 0·100 Grm. HgCl erhalten werden sollte.

Mehrfache Versuche mit quecksilberhäftigem Harne führten zu dem Ergebnisse, dass dieses Metall durch Schwefelwasserstoff und Schwefel-Ammonium nicht sicher nachweisbar ist, wenn dessen Menge unter 0·100 Grm. beträgt.

Die Fällbarkeit der Quecksilberlösungen durch Ammoniak bewegt sich in weit engeren Grenzen. Es werden 0·005 Grm. HgCl in 45.000facher Verdünnung und 0·001 Grm. in 35.000facher Verdünnung allerdings noch gefällt, der Niederschlag wird aber von Chlorammonium gelöst und er kommt in salmiakhäftigen Flüssigkeiten gar nicht zum Vorschein. Schon dieses Umstandes wegen kann dieses Reagens bei Untersuchung thierischer Substanzen auf Quecksilber keine vortheilhafte Anwendung finden.

Zinnchlorür erzeugt mit 0.002 Grm.  $\text{HgCl}$  in 50.000facher Verdünnung eine graue Färbung, die sich allmählich zu einem Niederschlag ausbildet. Dieses Reagens fällt aber in thierischen Flüssigkeiten und insbesondere im Harn auch die färbenden Substanzen, den Harnstoff, die Harnsäure und Phosphorsäure. Man erhält daher einen sehr voluminösen Niederschlag. Um zu ermitteln, ob mit diesem Reagens Quecksilber im Harn nachweisbar sei, wurden 0.010 Grm.  $\text{HgCl}$  mit 500 CC. Harn vermischt und dann mit Zinnchlorür gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, dann mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure oxydirt, endlich vorsichtig bis zum Trocknen der Masse erhitzt. Der trockene Rückstand wurde mit Natronkalk innig gemengt in einem Kugelhöhren bis zum Glühen erhitzt. Im verengten Theile des Glührohrens setzte sich ein grauer Anflug an, der sich in einer Atmosphäre von Joddampf gelb färbte, sodann beim Erhitzen verflüchtigte und an kälteren Stellen als rothes Quecksilberjodid wieder absetzte.

Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass der aus quecksilberhaltigem Harn durch Zinnchlorür erzeugte Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung dieser Säure erhitzt werden kann, ohne dass dadurch ein Verlust von Quecksilber bedingt würde. Demungeachtet möchte diese Probe für die subtilen Untersuchungen des Harns von Individuen, die eine Mercurialeur passirten, kaum zu empfehlen sein. Die geringe Menge des Quecksilbers, die in solchen Harnen vorkommt und die grosse Masse des Niederschlages der aus mehreren Litres eingedampften Harn erhalten wird, benimmt der Methode wesentliche Vortheile. Die Reduction des quecksilberhaltigen Niederschlages durch Glühen mit Natronkalk erfordert Gefässe von grösseren Dimensionen; dadurch vertheilt sich das Quecksilber auf eine grössere Oberfläche, es kann sich der Wahrnehmung und der Controlprobe, wie sie eben erwähnt wurde, entziehen.

### III.

Da bei der Untersuchung thierischer Substanzen auf Quecksilber, die weitaus grössere Masse des Objectes aus organischer Substanz besteht, so hat man empfohlen diese vorerst mit chloresaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure zu zerstören, darauf die

flüssige Masse zur Trockne zu bringen und den Rückstand mit Äther auszuziehen, in der Voraussetzung, dass es solcher Art gelinge das Quecksilber, welches nach dieser Behandlung nur als lösliche Chlorverbindung in der eingedampften Masse enthalten sein kann, von der grösseren Menge der Salze zu isoliren, innerhalb seiner Reactions Grenzen zu bringen und in einer Lösung darzustellen, in welcher die charakteristischen Reactionen bestimmter und deutlicher hervortreten.

So plausibel für den ersten Anschein dieser Vorgang ist, da bekanntlich das Einfach-Chlorquecksilber sich in Äther leichter als in Wasser löst, so wenig bewährt er sich bei der praktischen Ausführung. Ich habe mich durch mehrere Versuche überzeugt, dass bei diesem Vorgange Quecksilber der Entdeckung entgeht, selbst wenn namhafte Mengen davon vorhanden sind:

Es wurden

0·005	Grm. HgCl	in	500	CC.	Harn,
0·007	"	"	"	100	" "
0·100	"	"	"	1500	" "
1·000	"	"	"	1000	" "

unter Zusatz von HCl und  $\text{KClO}_6$  im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der chloresäurefreie Rückstand zerrieben in einem Kolben mit Äther vom specifischen Gewicht 0·725 wiederholt geschüttelt; nach 24 Stunden die ätherische Lösung vom Salzurückstande mit der Vorsicht getrennt, dass von der ungelösten Masse nichts in dieselbe gelangen konnte, sodann zur Trockne verdampft. Der gelbliche etwas zähe harzartige Rückstand löste sich in Wasser selbst beim Erwärmen nur unvollkommen auf, und die harzige Substanz liess sich auch bei erneuerter Behandlung mit HCl und  $\text{KClO}_6$  nicht völlig zerstören, Quecksilber konnte in demselben bei allen vier Versuchen nicht nachgewiesen werden.

Der in Äther ungelöst gebliebene Rückstand dagegen gab an 90 procentigen Alkohol die Quecksilberverbindung ab, und derselbe konnte durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol seines ganzen Quecksilbergehaltes beraubt werden.

Bei der probeweisen Anwendung von Äther von 0·745 specifischem Gewicht wurden allerdings Spuren von HgCl in die ätherische Lösung übergeführt, die Hauptmasse blieb jedoch auch bei diesen

Versuchen ungelöst, selbst nachdem mehrere Extractionen mit Äther vorgenommen wurden.

Ich muss hierbei eines Umstandes erwähnen, der wenn er unbeachtet bleibt, sehr leicht zu einer irrthümlichen Angabe Veranlassung werden kann. Sind die eingedampften Rückstände nicht völlig trocken, oder ist der Äther wasserhältig, so scheidet sich eine specifisch schwerere Flüssigkeit bei der Extraction unter der ätherischen Lösung ab, wird letztere auf's Filter gebracht, so sinkt die wässrige Lösung in die Spitze des Filters und fliesst neben der ätherischen Lösung ab. In solchen Fällen untersucht man selbstverständlich nicht die reinen ätherischen Auszüge, sondern gemengte Lösungen. — Wenn selbst neuere Forschungen in dem Ätherextracte des Harns Quecksilber auffanden, so geschah es nur, weil die ätherische Lösung nicht völlig unvermengt von der wässrigen zur Untersuchung verwendet wurde. Es ist eben keine schwere Aufgabe für diese, den gewöhnlichen Voraussetzungen geradezu wiederstreitenden Ergebnisse die richtige Erklärung zu finden. In unseren Untersuchungsobjecten ist das  $\text{HgCl}$  immer neben Alkalichloriden vorhanden, mit diesen ist jenes zu Doppelchloriden vereinigt, letztere sind in Äther so viel wie unlöslich und deshalb kann auch aus eingedampften Harnrückständen durch Äther kein Quecksilberchlorid gelöst werden. Diese Doppelchloride sind in wenig Wasser ohne Zersetzung löslich, durch grössere Wassermengen aber werden sie in ihre Componenten zerlegt. Aus reinen wässrigen Lösungen lässt sich durch wiederholtes Schütteln mit Äther alles  $\text{HgCl}$ , das jene enthalten, in diesen überführen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalichloriden findet dies jedoch um so schwieriger Statt, je concentrirter die wässrigen Lösungen sind, derart, dass aus völlig gesättigten Lösungen Äther vom  $\text{HgCl}$  nur mehr Spuren aufzunehmen vermag; aus völlig getrockneten Salzmassen zieht Äther auch nicht einmal Spuren von  $\text{HgCl}$  aus, der Äther hat also die Fähigkeit allerdings unter Mitwirkung von Wasser die Doppelverbindungen, welche das  $\text{HgCl}$  mit den Alkalichloriden eingeht, zu zerlegen, für sich allein aber hat er weder die Fähigkeit diese Verbindungen zu lösen, noch sie zu zersetzen.

Wollte man also Äther zur Isolirung des  $\text{HgCl}$  aus einer grösseren Masse von Salzen benützen, so muss gerade das entgegengesetzte Verfahren eingeschlagen werden, als man bisher empfohlen

hat. Nicht die trockenen Salze, sondern ihre verdünnten wässerigen Lösungen müssten mit Äther extrahirt werden. Um die Extraction vollständig zu machen, müssten aber beträchtliche Mengen von Äther nach und nach in Anwendung kommen.

Die den vorstehenden Angaben zu Grunde liegenden Versuche wurden mit je 0·100 Grm.  $\text{HgCl}$  in 10 CC. einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, von Chlornatrium und von einem Gemische beider dieser Chloride und sodann mit 1 Grm.  $\text{HgCl}$  in denselben Mengen der Alkalichloridlösungen vorgenommen.

Ich habe mich bei meinen Untersuchungen nicht überzeugen können, dass die Anwendung von Äther, als Extractionsmittel, für die Auffindung des Quecksilbers in thierischen Substanzen, wesentliche Vortheile brächte. Zum qualitativen Nachweis gelangt man auf elektrolytischem Wege, wie bald erörtert werden wird, auch ohne dieser vorgängigen Scheidung, und die für die quantitative Bestimmung nöthige vorläufige Fällung des Quecksilbers lässt sich mit Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür vollständiger und leichter bewerkstelligen als die Extraction mit Äther, wenn diese, wie dies nachgewiesen ist, nur aus wässerigen Lösungen geschehen kann. Ergibt sich aus den bisher angeführten Versuchen, dass jede Harnprobe auf einen Quecksilbergehalt, die mittelst Äther in der bisher empfohlenen Weise angestellt wird, in ihren Ergebnissen jedenfalls ungenügend, meist aber falsch ist, so bliebe nur noch zu ermitteln, ob sich nicht die beim Äther vergeblich angestrebten Vortheile durch Anwendung von Weingeist erreichen lassen?

Werden  $\text{HgCl}$  hältige wässerige Lösungen der Alkalichloride zur Trockne verdunstet und hierauf die Rückstände mit 90 procentigen Alkohol ausgezogen, so bekommt man weingeistige Lösungen, welche neben dem Alkalichlorid alles  $\text{HgCl}$  enthalten, das man den wässerigen Lösungen der erstern zugesetzt hat. Bei Anwendung von Chlorkalium ist die Extraction des Salzurückstandes rascher ausführbar als bei Chlornatrium, doch lässt sich auch dieses durch öftere Behandlung mit 90 procentigen Alkohol von allem  $\text{HgCl}$  so vollkommen trennen, dass der ungelöste Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff versetzt keine dunkle Färbung von gebildetem Schwefelquecksilber annimmt. Wiewohl in die weingeistige Lösung eine grössere Menge von Alkalichlorid übergeht, als zur Bildung der Doppelchloride nöthig ist, so bleibt doch die Hauptmasse

derselben ungelöst, so dass es immerhin von Vortheil wäre, diese Extractionsmethode anzuwenden, um kleine Mengen von Quecksilber aus einer grösseren Masse von Salzen zu isoliren. Selbst die Anwesenheit von phosphorsauren Alkalien scheint auf diese Löslichkeitsverhältnisse nur einen sehr untergeordneten Einfluss zu üben. Aus einer HgCl hältigen Salzmasse, die neben HCl und NaCl auch phosphorsaures Natron enthielt, liess sich das HgCl mit Alkohol so weit extrahiren, dass in dem ungelöst gebliebenen Rückstande sich durch Schwefelwasserstoff nur mehr Spuren von Quecksilber nachweisen liessen.

Um zu erfahren, ob sich dieses Scheidungs mittel auch auf thierische Untersuchungsobjecte anwenden lasse, wurden 2000 CC. Harn mit 0.020 Grm. HgCl versetzt, dann nach Hinzufügung von KClO<sub>6</sub> und HCl zur Trockne verdunstet. Der eingedampfte völlig weisse, von organischer Substanz anscheinend freie Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge lieferten einen gelblich weissen Abdampf rückstand, der in Wasser aufgenommen mit Schwefelwasserstoffgas einen gelblichen Niederschlag lieferte, aus welchem, nachdem er durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser von der organischen Substanz befreit und in Natronlauge gelöst war, nach Zusatz von HCl schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden werden konnte. Der von Alkohol ungelöst gebliebene Harnrückstand aber enthielt ebenfalls noch Quecksilber, das auf elektrolytischem Wege nachgewiesen wurde. Bei einem anderen Versuche, bei welchem 1500 CC. Harn mit 0.100 Grm. HgCl verwendet wurden, konnte allerdings durch Schwefelammonium im Alkoholextracte Quecksilber als schwarze Schwefelverbindung gefällt werden, aber der von Alkohol ungelöste Harnrückstand enthielt gleichfalls noch fällbare Mengen von Quecksilber. — In dem Harne eines Syphilitischen, der eine Sublimatcur passirte, konnte ich im Wasserextracte durch Elektrolyse Quecksilber entdecken, während der alkoholische Auszug keine nachweisbare Menge dieses Metalles enthielt.

Wollte man auch die umständliche Arbeit, welche das Ausziehen einer grösseren Menge von Salzen mittelst Alkohol erfordert, nicht scheuen und sich den Verlust an Alkohol gefallen lassen, — auf eine Wiedergewinnung desselben durch Destillation muss man des heftigen durch keinen Kunstgriff zu beseitigenden Stossens und Schäumens wegen verzichten — die Ergebnisse der vorstehenden

Versuche lassen auch die Anwendung von Weingeist zur Trennung des Quecksilbers aus einer Masse verschiedener Salze und organischer Substanz weder vortheilhaft noch rätlich erscheinen; ich könnte noch hinzufügen, dass selbst die Reactionen auf Quecksilber in den wässerigen Lösungen des Alkoholextractes weder reiner noch schärfer hervortreten, als wenn sie unmittelbar in dem Untersuchungsobjecte vorgenommen werden. Die organischen Substanzen welche sich der zerstörenden Wirkung des  $\text{KClO}_6$  entzogen haben, gehen in die alkoholischen Lösungen über, ertheilen diesen dunkle Färbungen und verunreinigen alle Niederschläge, welche in solchen Lösungen auf wech immer für eine Art erzeugt werden.

#### IV.

Schon in älterer Zeit wurde die Fähigkeit des Quecksilbers, sich mit anderen Metallen insbesondere mit Kupfer und Gold zu verquicken, zum Nachweise dieses Elementes benützt.

Damals herrschte die allgemeine Meinung, dass das Quecksilber nur im regulinischen Zustande im Organismus vorkommen könne, dass alle Quecksilberverbindungen, wenn sie in den Körper gelangen, zu Metall reducirt und sodann durch die verschiedenen Excretionsorgane insbesondere durch die Speicheldrüsen, durch die Nieren, ja selbst durch die Haut ausgeschieden würden.

So versichert Fallopius bei der Mercurialsalivation fixire sich das Quecksilber auf Goldstücke, die der Kranke in den Mund nehme. Schelarius erzählt, dass Ducaten im Munde eines Mannes weiss wurden, sobald derselbe seine grosse Zehe in ein Quecksilberbad tauchte; Pope berichtet von einem Bergmanne, der Kupferstücke durch Reiben zwischen seinen Fingern amalgamirte, etc.

Entsprechend diesen Ansichten hatte man den Nachweis des Quecksilbers durch sehr einfache Manipulationen geliefert. Wo die Sehkraft zur Entdeckung des Quecksilbers in thierischen Stoffen nicht ausreichte, suchte man es durch den Verquickungsprocess der Wahrnehmung zugänglich zu machen.

Flüssige Untersuchungsobjecte wurden ohne jeder weiteren Vorbereitung in Näpfchen von Gold, Kupfer oder Messing oder in Glasgefässen gesammelt, in welche man Stäbchen der genannten Metalle einstellte.

Feste Substanzen wurden destillirt, der Destillatschlamm ohne oder nach vorläufiger Entfernung der theerigen Bestandtheile mittelst Alkohol, derselben Prüfungsweise, wie die flüssigen Stoffe, unterzogen.

Zeigten sich die Metallgefässe oder die eingelegten Stäbchen mit einem weissen, beim Reiben spiegelnden Beschlage überzogen, so war man von Anwesenheit des Quecksilbers überzeugt.

Gegen die Beweiskraft dieses Verfahrens erheben sich mehrfache Bedenken; es mag allerdings ausreichen, wenn die Untersuchungsobjecte namhafte Mengen von Quecksilber enthalten, in allen anderen Fällen kann es nur zu Täuschungen Anlass geben. Abgesehen davon, dass Goldstäbe aus Quecksilberverbindungen kein Metall fällen und daher dasselbe nicht ersichtlich machen können, selbst wenn es in grosser Menge vorhanden ist; es erleidet auch die Farbe des Kupfers, Messings und selbst des Goldes bei längerer Berührung mit thierischen Flüssigkeiten, besonders wenn sie Chlormetalle enthalten, mannigfache Änderungen, wodurch die Erkennung der etwa erfolgten Amalgamation sehr erschwert wird. Kupferstäbchen bedecken sich mit einem dunkelgrauen Überzug, der beim Reiben lichter glänzend wird; wenn man gerade noch Quecksilber sucht, kann man sich veranlasst finden, dasselbe für vorhanden anzunehmen. Kupferstäbchen von 2 Millim. Breite und 3 Centim. Länge verlieren in einer Lösung von 0.002 Grm.  $\text{HgCl}$  in 40 CC. angesäuerten Wassers nach 24 Stunden kaum ihre rothe Färbung, es lässt sich durch Reiben keine Versilberung erzeugen; eben so wenig kann bei 0.003 Grm.  $\text{HgCl}$  in 20.000 facher Verdünnung das unbefangene Auge die Spur einer Verquickung erkennen. Bei Versuchen mit

0.010 Grm. $\text{HgCl}$ in 300 CC.
0.010 " " " 100 "
0.020 " " " 250 "

angesäuerten Wassers erschienen die Kupferstäbchen nach 24 Stunden matt, glanzlos, sie färbten das Papier, mit dem sie gerieben wurden, schwarz ohne darnach verquickt zu erscheinen.

Beim Erhitzen in einem ausgezogenen Glasröhrchen aber gaben sie Quecksilber ab, welches nach der Umwandlung in Quecksilberjodid ganz sicher erkannt werden konnte. Um das Quecksilber auch

noch bei grösseren Verdünnungen zu fällen, wurde die chemische Wirkung galvanischer Ströme benützt.

Längere Zeit hindurch war die *Smithson'sche Säule* zu diesem Zwecke gebraucht, noch *Rose* empfiehlt dieselbe in seiner analytischen Chemie als empfindliches qualitatives Erkennungsmittel für Quecksilberlösungen. Diese Säule hat eine sehr primitive Construction; es wird um ein Goldstäbchen spiralförmig ein Staniolstreifen so lose gewunden, dass die Flüssigkeit, in welche die Säule gesenkt wird, das Goldstäbchen umspülen kann. *Rose* empfiehlt statt Staniol Eisendrath zu nehmen. Man schreibt dieser Vorrichtung einen hohen Grad von Wirksamkeit zu, aber, wie es scheint, wird ihre Leistung gänzlich verkannt. Nicht durch die elektromotorische Kraft dieser Säule werden die Quecksilberverbindungen zerlegt, sondern einfach in Folge der chemischen Anziehung, welche das Zinn oder Eisen auf den negativen Bestandtheil der Quecksilberverbindung ausübt. Man kann sich davon in der einfachsten Weise überzeugen. Construirt man die Säule aus Platin und Gold, so ist ihre Wirkung gerade zu Null. Werden dagegen neben Gold als zweites Element Metalle gewählt, die im Stande sind das Quecksilber in seinen Verbindungen zu substituiren, so erfolgt die Abscheidung des letzteren und zwar zunächst auf das substituierende Metall, von diesem gelangt es an das Gold, wenn es anders die Verhältnisse gestatten. Es erscheint auch das Goldstäbchen nur an jenen Stellen verquickt, welche von den Spiralwindungen frei bleiben, die davon verhüllten Stellen dagegen sind vollkommen unverändert, ungeachtet sie von der Quecksilberlösung bespült sind.

Wird das umhüllende Metall nach vorläufigem Abwaschen und Trocknen in einem Glasröhrchen erhitzt, so gibt es Quecksilber ab, zum unzweifelhaften Beleg dass die erfolgte Reduction nicht durch den elektrischen Strom bewirkt sein konnte. Hat man Eisendrath zum Versuche gewählt, so findet sich meist am Boden des Gefässes reducirtes Quecksilber, der Eisendrath ist von einem grauen Anflug wie bereift, das Goldplättchen vieles stärker verquickt als dies bei Zinn oder Zinkdrathspiralen der Fall ist.

Demnach kann der *Smithson'schen Säule* kein höherer Grad von Wirksamkeit zukommen, als die unedlen Metalle, mit welchen dieselbe construirt wird, in Quecksilberlösungen zu äussern vermögen; es knüpft sich aber an sie der weitere Nachtheil, dass das

Goldstäbchen um so weniger verquiekt wird, um so fester die umhüllende Metallspirale das Quecksilber fixirt, ja es kann bei dieser Prüfungsweise letzteres gar nicht entdeckt werden, selbst wenn es nicht in der kleinsten Menge vorhanden war, da nur auf die Verquieckung des Goldblättchens gesehen wird.

In jüngster Zeit wurde die Untersuchung thierischer Substanzen auf Quecksilber durch die Elektrolyse mittelst constanter galvanischer Ströme vorgenommen. — In Folge der einleitenden Operationen ist in diesen Stoffen das Quecksilber als  $\text{HgCl}$  enthalten und mit den anwesenden Alkalichloriden verbunden, wenn anders nicht durch grössere Mengen von Wasser die Doppelchloride wieder in ihre Componenten zerfallen sind.

Das  $\text{HgCl}$ ,  $\text{HgJ}$  etc. setzten dem elektrischen Strome fast einen so grossen Widerstand wie das reine Wasser entgegen. Die Alkaliverbindungen dagegen sind die bestleitenden und darum am leichtesten spaltbaren Verbindungen. Nach Hittdorf <sup>1)</sup> würden gleiche Volumina destillirtes Wasser und geschmolzenes  $\text{KCl}$  demselben elektrischen Strom ausgesetzt neben einer Million Äquivalente  $\text{Cl}$  und  $\text{K}$  in derselben Zeit nur 1 Äquivalent  $\text{H}$  und  $\text{O}$  abscheiden.

Ich habe nicht gefunden, dass man dieses Verhalten des  $\text{HgCl}$  bei der Untersuchung von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom beachtet hat. Bevor ich mich daher entschloss diese Untersuchungsmethode an thierischen Substanzen auszuführen, erachtete ich es für nöthig, durch Versuche mich über sämtliche Erscheinungen zu belehren, welche bei der Elektrolyse salzreicher organische Substanzen enthaltender Flüssigkeiten eintreten können, und insbesondere zu erforschen, bis zu welchen Verdünnungen es noch gelinge, sehr kleine Quecksilbermengen durch die Elektrolyse abzuscheiden.

Zu sämtlichen Versuchen diente eine Smeesche Säule von 6 Elementen, deren Anode aus einem 4 Centim. langen und 1 Centim. breiten Platinblech, deren Kathode aus einem Golddrath von 1 Millim. Dicke bestand, welcher in ein keulenförmig verdicktes Ende von 2 Millim. Durchmesser ausläuft. Um auch an dem in die Flüssigkeit tauchenden Stücke des Leitungsdrathes die etwa erfolgte Amalgamation sicherer

---

<sup>1)</sup> Hittdorf. Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse. Poggendorff's Annalen, Bd. 106, p. 344.

erkennen zu können, wurde derselbe von Gold gewählt, und um die Vertheilung des Quecksilbers auf eine möglichst kleine Oberfläche zu beschränken, wurde nebst der Form der Kathode die Elektrolyse in einem mehr breiten als hohen Gefässe vorgenommen. Nur für einige Versuche habe ich die Kathode von Kupfer angewendet, um deren Einfluss auf die leichtere Abscheidung des Quecksilbers und auf die Deutlichkeit der Verquickung kennen zu lernen. Bei so feinen Untersuchungen, wo es sich um die Entdeckung der letzten fassbaren Spuren eines Körpers handelt, ist es von Wichtigkeit, dass der Wahrnehmung mehrere und verschiedenartige Anhaltspunkte geboten werden. Ich habe mich daher bei allen Versuchen nie damit begnügt, die scheinbare Versilberung der Kathode als endgiltigen Beweis für die Anwesenheit von Quecksilber gelten zu lassen. Ich benütze die Elektrolyse nur dazu, das Quecksilber aus Flüssigkeiten in eine fassbare Form zu bringen, in der es möglich wird durch einige Controlversuche und insbesondere durch eine chemische Reaction dessen Natur zu constatiren.

Allerdings haben schon ältere Forscher die Verquickungsprobe für sich allein nicht als zureichend erkannt, um die Gegenwart des Quecksilbers in allen Fällen für erwiesen anzusehen. Sie unterzogen das verquickte Metall der Glühprobe, um an der Verflüchtigung des Überzuges, und an dem Wiedererscheinen der ursprünglichen Metallfarbe sich zu versichern, dass der Farbenwandel vom Quecksilber verursacht worden sei.

Auch gegenwärtig wird diese Glühprobe, jedoch in einer Glasröhre vorgenommen, in der Absicht, das vom Metall abgetriebene Quecksilber in den kälteren Theil der Glühröhre zu fixiren, um es so, wenn nicht dem unbewaffneten Auge, doch mittelst der Loupe oder dem Mikroskope der Wahrnehmung zugänglich zu machen. Es ist jedoch nicht möglich sehr geringe Mengen von Quecksilber durch dieses Verfahren zu erkennen. Schon Voit <sup>1)</sup> macht auf die Täuschungen aufmerksam, die bei der mikroskopischen Prüfung der grauen Salbe und des Calomels auf Quecksilber vorkommen können und bemerkt, dass es oft schwer sei, eine Luftblase von einem Quecksilberkügelchen mit Bestimmtheit zu unterscheiden. Werden verquickte Goldblättchen (die nach der Gewichtsabnahme die sie beim Glühen erleiden, zu schliessen, nicht mehr als 2—3 Milligramme

---

<sup>1)</sup> A. a. O. pag. 86 u. ff.

Quecksilber fixirt hatten), in engen zu Capillaren ausgezogenen Glasröhren erhitzt, so setzt sich an den kälteren Stellen ein allerdings durch das unbewaffnete Auge erkennbarer Hauch ab, der beim Erhitzen sich verflüchtigen lässt, dessen metallische Beschaffenheit aber selbst mit Hilfe des Mikroskopes nicht wahrnehmbar wird, weil die Lichtreflexion, welche Quecksilberkügelchen erzeugen, auch in den zu Capillaren ausgezogenen Glasröhren durch die Unreinigkeiten des Glases insbesondere durch eingesprengte Quarzkörnchen, durch Staubtheilchen, durch eingebrannte Kohle und Luftbläschen u. s. w. bewirkt sein kann.

Diese Unsicherheit bei der mikroskopischen Prüfung veranlasste mich nach einem minder zweideutigen Erkennungsmittel zu suchen. Das Einfach-Jodquecksilber ist durch seine Flüchtigkeit, seine Farbe und seine Krystallform eine so charakterisirte Verbindung, dass es geradezu unmöglich ist, dasselbe zu verkennen, dabei begünstigt die Intensität seiner Farbe dessen deutliche Wahrnehmung selbst bei den geringsten Mengen. Die Probe ist auch bei wenig Gewandtheit leicht ausführbar. Ich verfähre dabei in folgender Weise:

Der verquiekte Metallstab wird sammt dem zusammengebogenen Leitungsdrath in eine sorgfältig gereinigte Glasröhre gesteckt, die an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen ist und darauf an dem weiteren Ende zugeschmolzen wird. Man erhitzt den weiteren das Metall enthaltenden Theil der Röhre der ganzen Länge nach zum Glühen; hat sich nach etwa 5 Minuten an dem kälteren Theil der Glühröhre ein Anflug abgelagert, so treibt man denselben durch Erhitzen in den capillaren Röhrentheil, und erhitzt hierauf nochmals das Metall, um zu erfahren, ob ein neues Sublimat zum Vorschein komme; ist dies nicht mehr der Fall, so schmilzt man den das Metall enthaltenden Röhrentheil von dem capillaren Theile so ab, dass an letzteren ein kurzes Stück des weiteren Röhrentheils als kolbenartige Auftreibung zurückbleibt.

Nach dem Erkalten wird die kolbige Auftreibung durch Abkneipen des spitz ausgezogenen Endes geöffnet, sodann mittelst eines Glasfadens etwas Jod in dieselbe gebracht und wieder zugeschmolzen. Der Joddampf zieht sich hierbei in den capillaren Theil der Röhre und verschwindet dort wo das Quecksilber sitzt, es erscheinen je nach der Menge des eingeführten Jod braune, rothe oder gelbe

Ringe. Werden die braunen Ringe sehr vorsichtig erwärmt, so dampft das Jod von denselben ab und es bleiben rothe Ringe von  $\text{HgJ}$  zurück. Die rothen so wie die gelben Ringe verflüchtigen sich beim stärkeren Erwärmen, setzen sich aber an den kälteren Stellen sogleich wieder ab, und zwar mit rother Farbe, die aber unter Umständen beim Erkalten in Gelb umschlagen kann. Die gelben Ringe bestehen aus Quecksilberjodürjodid  $\text{Hg}_4\text{J}_3$ ; sie entstehen, wenn die in den kolbigen Röhrentheil eingeführte Jodmenge ungenügend war  $\text{HgJ}$  zu bilden. Lässt man auch nur eine sehr kleine Menge Jod auf dieselben wirken, so werden sie durch Umwandlung in  $\text{HgJ}$  bleibend roth. Unter dem Mikroskope erscheinen die rothen Krystalle als Quadratoktaeder, die oft mit ihren Flächen sich an einander lagern, so dass sie dem Salmiak ähnliche, gezähnte Fasern darstellen.

Bei der Vornahme dieser Probe ist nur darauf zu sehen, dass beim Einschmelzen der verquickten Metallstäbchen kein Quecksilber von letzteren in die Luft verflüchtigt werde. Es ist dies leicht vermieden, wenn man die Glühröhre etwas länger wählt, so dass das offene breitere Ende derselben zugeschmolzen werden kann, ohne dass die Hitze bis zu jener Stelle wirkt, wo die Metallstäbchen liegen. Die Darstellung des  $\text{HgJ}$  gelingt nicht so leicht, wenn man einen zu grossen Überschuss von Jod in die Glühröhre gebracht hat, weil es schwer hält, eine scharfe Trennung von J und  $\text{HgJ}$  durch Erwärmen zu erzielen. Führt man nicht mehr als ein Paar Kryställchen von Jod, wie sie an einem Glasfaden hängen bleiben, in die Röhre ein, so gelingt die Darstellung des Quecksilberjodids in der Regel, sollten gelbe Ringe erscheinen, so lassen sich dieselben leicht in rothe verwandeln, es genügt in die Capillarröhre ein Jodkryställchen zu bringen und durch Erhitzen an die Stelle zu treiben, wo das  $\text{Hg}_4\text{J}_3$  liegt.

Ich erachte diese Probe als entscheidend, selbst dann wenn das Gold- oder Kupferstäbchen, welches als Kathode bei der Elektrolyse gedient hat, keine deutliche Verquickung mehr erkennen lässt, denn wenn beim Erhitzen dieser Stäbchen ein flüchtiger Körper abgesondert wird, der im Joddampfe sich gelb oder roth färbt, und in deutlich erkennbare Krystalle verwandelt, die beim Erhitzen ohne Zersetzung sich verflüchtigen, aber an kälteren Stellen unverändert wieder zum Vorschein kommen, so kann wohl mit Grund ange-

nommen werden, dass die Gesamtheit dieser Erscheinungen durch keine andere Substanz als durch Quecksilber verursacht sein konnte.

Unter Zuziehung dieser Glühprobe habe ich nachfolgende Versuche über das elektrolytische Verhalten des Einfach-Chlorquecksilbers angestellt.

1. 0·001 Grm. HgCl in 500 CC. destillirtem Wasser. Als Kathode wurde ein Kupferstäbchen angewendet. Innerhalb 3 Stunden ist nicht die geringste Spur einer Zersetzungs-Erscheinung wahrnehmbar. Das Kupferstäbchen bleibt vollkommen blank. Hierauf wird 1 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Theil Säure, 5 Theile Wasser) zugesetzt; es findet an den Polen lebhafte Gasentwicklung Statt; nach 6 Stunden lässt sich aber eine Veränderung des Kupferstäbchens noch nicht erkennen, nach 24 Stunden erscheint dasselbe stellenweise dunkel, fast schwarz gefärbt; es wird mit Wasser abgespült, darauf mit Filterpapier abgerieben; eine Verquickung wird dabei nicht siehtlich; bei der Glühprobe kommen jedoch die deutlichsten Krystalle von Hg<sub>2</sub>I zum Vorschein.
2. 0·005 Grm. HgCl in 2 Litres destillirtem Wasser. Kathode ein Goldstäbchen. Auch bei diesem Versuche treten erst nach Zusatz von Schwefelsäure die elektrolytischen Erscheinungen hervor. Nach 24 Stunden erscheint das Goldstäbchen stellenweise mit schwarzen Flecken besetzt, eine Verquickung lässt sich mit Sicherheit nicht erkennen, dagegen im Glühröhrchen Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> deutlich darstellen.
3. 0·003 Grm. HgCl in 2 Litres destillirtem Wasser, das mit 10 CC. Chlorwasserstoffsäure zuvor versetzt wurde. Amalgam an der Kathode zweifelhaft, die Reaction im Glühröhrchen entschieden.
4. 0·010 Grm. HgCl in 500 CC. mit HCl angesäuertem Wasser. Nach 12 Stunden ist das Goldstäbchen vollkommen amalgamirt.
5. 0·010 Grm. HgCl in 1 Liter mit HCl angesäuertem Wasser. Nach 12 Stunden ist das Goldstäbchen schwach verquickt; es wurde entfernt und durch ein Kupferstäbchen ersetzt, dieses ist nach weiteren 12 Stunden silberweiss geworden.
6. 0·010 Grm. HgCl in 2 Litres angesäuertem Wasser bewirkten nach 12 Stunden ebenfalls eine deutliche Verquickung der Kathode.

7. 0·005 Grm. HgCl in 1500 CC. mit HCl angesäuertem Wasser erzeugen nach 36 Stunden eine deutlich wahrnehmbare Verquickung.
8. 0·010 Grm. HgCl in 2 Litres destillirtem Wasser und 10 CC. einer gesättigten Kochsalzlösung wurden 64 Stunden lang dem elektrischen Strome ausgesetzt. Das Goldstäbchen zeigte eine Gewichtszunahme von 2 Milligr.
9. 0·020 Grm. HgCl in 2 Litres angesäuertem Wasser bewirkten nach 5 Tagen eine Gewichtszunahme von 0·003 Grm. In beiden Versuchen war die Amalgamation des Goldstäbchens deutlich erkennbar.
10. 0·050 Grm. HgCl in 2 Litres Brunnenwasser gelöst, ohne Zusatz von Säure. Mit der Schliessung der Säule tritt auch Gasentwicklung an den Elektroden auf, an die Kathode setzt sich ein graulichweisser dichter Beschlag ab, der sich auf den in die Flüssigkeit tauchenden Leitungsdrath erstreckt. Nach 24 Stunden wird die Kathode in Wasser abgespült, zwischen Filterpapier getrocknet und der Glühprobe unterzogen. Der im verengten Röhrentheile gebildete Anflug lässt sich mit unbewaffnetem Auge zwar nicht als Quecksilberspiegel erkennen, wird aber durch Jod in rothes krystallisirtes HgJ verwandelt. Die Kathode ist nach dem Glühen mit einer dichten weissen Kruste bedeckt, welche in HCl aufgelöst mit klebsaurem Ammoniak keinen, mit phosphorsaurem Natron aber nach Zusatz von Ammoniak einen reichlichen Niederschlag abscheidet.
11. 0·050 Grm. HgCl mit 50 CC. einer gesättigten Bittersalzlösung und 1950 CC. destillirtem Wasser vermisch, zeigten ganz dasselbe Verhalten, nur war an der Kathode der Magnesia-Überzug stärker und selbst am Boden des Gefässes waren Flocken von Magnesiumoxydhydrat angesammelt. Eine Verquickung liess sich an der Kathode eben so wenig wie beim vorigen Versuche wahrnehmen, bei der Glühprobe aber Quecksilber leicht nachweisen. 0·020 Grm. HgCl in 200 CC. einer gesättigten Lösung von KCl und 100 CC. Bittersalzlösung verhielten sich eben so und der Effect war nicht geändert als die Mischung auf's vierfache Volum verdünnt wurde.
12. 0·500 Grm. HgCl in 1 Liter destillirtem Wasser ohne Säurezusatz der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt,

erzeugen schon nach einer Stunde eine vollständige Verquickung der Kathode.

13. 0·100 Grm. HgCl in 400 CC. Alkohol vom specifischen Gewicht 0·833 erzeugen gleichfalls nach kurzer Einwirkung eine deutlich wahrnehmbare Verquickung. Dagegen konnte mit 0·005 Grm. HgCl in 500 CC. desselben Alkohols selbst nach 24 Stunden keine Fällung des Hg durch Elektrolyse bewirkt, nach Zusatz von 5 CC. einer gesättigten Lösung von KCl jedoch durch die Glühprobe nach 12stündiger Einwirkung des Stromes Quecksilber nachgewiesen werden.
14. Als 1 Grm. HgCl in 500 CC. Alkohol gelöst und mit 10 Grm. KCl vermischt dem elektrischen Strome ausgesetzt wurden, war eine sehr lebhaft Gasentwicklung an der Kathode bemerkbar, dieselbe erschien bald versilbert, zugleich zogen sich Striemen eines weissen Niederschlages gegen den Boden des Gefässes. Nach 24 Stunden war daselbst ein schwerer grünlich gelber Niederschlag angesammelt, der sich in Salzsäure rasch löste — Quecksilberoxychlorid. —
15. 1 Grm. HgCl in 4 Litres destillirtem Wasser (ohne Säurezusatz) erlitt eine so bedeutende Spaltung, dass nach 24 Stunden nicht bloß die Kathode vollständig versilbert schien, sondern am Boden des Gefässes auch Quecksilberkügelchen abgelagert waren.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt das HgJ vor dem galvanischen Strome, die dabei auftretenden Erscheinungen machen die Wanderungsweise der Ionen während der Elektrolyse geradezu ersichtlich.

16. Werden Lösungen von ganz reinem (alkalifreien) Quecksilberjodid in Alkohol von 0·833 specifischen Gewicht in Köllbehen, die zur Verhinderung der Verdunstung des Alkohols mit Pfropfen, durch welche die Elektroden gehen, verstopft sind, der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt, so kommt es während 18 Stunden allerdings zur Ausscheidung rother Krystalle von HgJ selbst dann, wenn nicht gesättigte Lösungen zum Versuche dienen, aber eine Spaltung der Verbindung und folgeweise eine Abscheidung von Quecksilber an der Kathode ist selbst mit der Glühprobe nicht nachzuweisen. Sobald aber einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von KCl zugesetzt werden, färben sich die Kanten des als Kathode dienenden Platin-

bleches gelb, und diese gelbe Färbung breitet sich allmählich über die Kathode aus; gleichzeitig kommen an der Anode rothe Krystalle von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  zum Vorschein. Der gelbe Ansatz auf der Kathode ist in der Hitze flüchtig in jodkaliumhaltigem Wasser löslich, er besteht aus  $\text{Hg}_4\text{J}_3$ .

17. Wird derselbe Versuch nur mit der Änderung, dass statt  $\text{KCl}$  eine Lösung von  $\text{KJ}$  zugesetzt wird, angestellt, so bemerkt man in der Umgebung der Anode, dass sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod bräunt, während auf der Kathode derselbe gelbe Anflug erscheint, und gleichzeitig Quecksilbertröpfchen sich abscheiden.
18. Auflösungen des  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in  $\text{KJ}$ -haltigem Wasser zeigen in der augenfälligsten Weise, welche Wege die Ionen während der Elektrolyse durchwandern. An der Kathode erlangt die Flüssigkeit eine alkalische Reaction, sie wird allmählich verquickt. An der Anode scheidet sich ein braun färbender Körper — freies Jod — ab, gleichzeitig fallen rothe Krystalle von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  zu Boden. Ist die Menge des  $\text{KJ}$  gerade nur ausreichend, um mit dem  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  die lösliche Doppelverbindung zu bilden, so begrenzt sich im Verlaufe der Elektrolyse die braune Färbung der Flüssigkeit um die Anode um so enger, je mehr bereits  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  gespalten wurde. Endlich erscheint die Anode geradezu wie von einem braunem Pelze umhüllt, und die Flüssigkeit vollkommen farblos. Am Boden des Gefässes liegen braune Flocken von ausgeschiedenem Jod und rothe Krystalle von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ .
19. Die Spaltung des  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  findet in Lösungen, welche Alkalisalze enthalten, selbst dann noch Statt, wenn sehr geringe Mengen von demselben zugegen sind. 0.002 Grm.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{KJ}$  bis zur erfolgten Lösung vermischt und in 200 CC. Wasser, welches ein Grm.  $\text{NaCl}$  enthält, aufgenommen, bewirkten nach 15stündiger Einwirkung des galvanischen Stromes zwar keine wahrnehmbare Amalgamation des Goldstäbchens, es konnte jedoch im Glühröhrchen die Anwesenheit von  $\text{Hg}$  durch Bildung von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  nachgewiesen werden.

Vorstehende Versuche lehren:

1. Dass 0.001 Grm.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in 500.000facher Verdünnung durch die Elektrolyse in fassbarer Form abgeschieden und durch die Glühprobe noch unzweifelhaft erkannt werden kann (Vers. 1).

2. Dass 0.005 Grm.  $\text{HgCl}$  in 400.000facher Verdünnung noch nicht ausreichen, um an der Kathode eine deutlich wahrnehmbare Verquickung zu erzeugen, dagegen bereits im Stande sind, bei 300.000 facher Verdünnung nach 36 Stunden dieselbe zu bewirken (Vers. 2 und 7).

3. Der Grund für diese unscheinbare Verquickung der Kathode liegt nicht bloß in der geringen Menge von  $\text{Hg}$ , welche in der Flüssigkeit enthalten ist, sondern vorzüglich in der sehr unvollkommenen und langsamen Spaltung des  $\text{HgCl}$  unter dem Einflusse des galvanischen Stromes (Vers. 8 und 9).

4. Das  $\text{HgCl}$  leitet den galvanischen Strom schlecht, das  $\text{HgJ}$  (Vers. 16) gar nicht. Wenn daher destillirtes Wasser von ersterer Verbindung nur sehr geringe Mengen enthält, so reicht der Widerstand des Lösungsmittels aus, den Übergang des Stromes in die Flüssigkeit so sehr zu hemmen, dass es zu keiner Zersetzung des  $\text{HgCl}$  kommt, diese findet erst dann Statt, wenn die absolute und relative Menge des  $\text{HgCl}$  im Verhältniss zum Lösungsmittel bedeutender wird (Vers. 11 und 14). In solchen Fällen ist die Fällung des  $\text{Hg}$  auf der Kathode die unmittelbare Wirkung des galvanischen Stromes. Wo dagegen die Leitung des galvanischen Stromes durch zugesetzte Säure oder Alkalisalze vermittelt wird, erfolgt die Amalgamation der Kathode auf dem Wege der chemischen Substitution, die sich zwischen der in der umspülenden Flüssigkeit enthaltenen Quecksilberverbindung und dem freigewordenen Kation entwickelt. Das (Vers. 14) abgeschiedene Quecksilberoxychlorid, das (Vers. 16, 17, 18) gebildete Quecksilberjodürjodid verdanken diesen secundären Wirkungen ihre Entstehung. Auch der graugefärbte der Kathode fest anhängende Beschlag (Vers. 10, 11) von Magnesiumoxydhydrat ist augenscheinlich nur durch die Wirkung des Magnesiums auf die umgebende Flüssigkeit quecksilberhältig geworden.

5. Die Elektrolyse kann nur als Mittel zum Nachweise des Quecksilbers benützt werden, zur quantitativen Fällung eignet sie sich nicht, weil einerseits die Kathode das abgeschiedene Quecksilber nicht vollständig festhält (Vers. 15) andererseits nach den verschiedenen Formen, in welchen dieses Metall in den zu elektrolysirenden Flüssigkeiten enthalten ist, und nach Beschaffenheit der gleichzeitig vorhandenen Salze die Spaltungsweise der Quecksilberverbindungen verschieden ausfällt. Zur qualitativen Entdeckung dagegen

ist der elektrolytische Weg verlässlicher als jede chemische Fällung und es ist möglich auf demselben noch dieses Metall in Verdünnungen nachzuweisen, in welchen alle chemischen Scheidungsmittel unzulänglich sind.

Bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten, die thierische Substanzen enthalten, können Störungen eintreten, die, wenn sie nicht von vorne herein vermieden werden, das Ergebniss der Elektrolyse in Frage stellen.

Tauchen die Elektroden in stärker gefärbte Lösungen, so bedecken sich dieselben mit einem fest anhaftenden braunen Überzug, der entweder den galvanischen Strom geradezu isoliren oder doch das Anhaften des gefällten Quecksilbers an der Kathode hemmen kann. Man pflegt derlei dunkel gefärbte Flüssigkeiten durch Zusatz von chlorsaurem Kali und Salzsäure zu entfärben. Dieses Verfahren erweist sich jedoch in Flüssigkeiten, die durch Eindampfen eine dunkle Färbung angenommen haben, meistens unzulänglich; denn die nach Zusatz des Oxydationsmittels eintretende hellere Färbung ist nur vorübergehend; beim weiteren Erwärmen der Flüssigkeit wird diese wieder so dunkel gefärbt, als sie früher war. Das nachfolgende Erwärmen ist aber unerlässlich, damit das Oxydationsmittel aus der Lösung geschafft werde, denn eine Flüssigkeit, welche eine Sauerstoffsäure des Chlors oder letzteres Element selbst enthält, lässt es zu einer dauernden Fällung des Quecksilbers in elektrolytischen Flüssigkeiten nicht kommen.

Nach meinen Erfahrungen ist es leichter in organischen Flüssigkeiten die färbenden Stoffe sogleich beim Beginne des Eindampfens zu zerstören, als die während des Eindampfens erzeugten dunkel gefärbten Zersetzungsproducte der organischen Substanzen zu entfärben. Soll z. B. Harn elektrolytisch auf Quecksilber geprüft werden, so ist es räthlich, in demselben eine entsprechende Menge (ungefähr 5 Grm. auf 1 Liter Harn) chlorsaures Kali zu lösen, dann allmählich verdünnte Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen; sollte sich während des Eindampfens eine dunkle Färbung einstellen, so ist eine neue Menge des Oxydationsmittels einzutragen, jedenfalls aber so lange zu erwärmen, bis eine Probe nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine bleibende Wirkung auf Farbstoffe äussert. Dagegen bietet es keinen Vortheil, das Eindampfen des Harns bis zum Auskrystallisiren der Salze fortzusetzen, denn es färbt sich, wenn bis zu diesem Punkte concentrirt

wird, die Flüssigkeit selbst im Wasserbade dunkel, und gibt dadurch zum Ansätze des besprochenen Beschlages an den Elektroden Anlass. Überdies eignen sich so stark concentrirte Lösungen nicht gut zur Elektrolyse. Es bedecken sich in salzreichen Flüssigkeiten die Leitungsdräthe mit einer dichten Krystallkruste, welche gleichfalls wenn nicht den Strom unterbrechen, so doch die Fixirung des Quecksilbers an der Kathode erschweret.

In stark concentrirten Lösungen ist das  $\text{HgCl}$  mit den gleichfalls anwesenden Alkalichloriden zu einer Doppelverbindung vereinigt. Diese Doppelverbindungen zerlegen sich aber (wie Vers. 16 und folgende lehren) in das Alkalimetall, welches mit der positiven Electricität beladen der Kathode zuwandert, und in den Rest der Verbindung  $\text{Cl}$  und  $\text{Hg}$ , welche zusammen als Träger der negativen Electricität, zur Anode ziehen. Das in solchen Lösungen gefällte  $\text{Hg}$  ist ein secundäres Product, erzeugt durch die Reaction, welche das abgeschiedene Alkalimetall in der umspülenden Flüssigkeit bewirkt. Da jedoch die elektrische Strömung das  $\text{HgCl}$  von der Kathode wegtreibt, so begreift es sich, dass daselbst die Ausscheidung von  $\text{Hg}$  in sehr beschränkter Art nur stattfinden kann.

In verdünnteren Lösungen zerfallen die Doppelchloride des  $\text{Hg}$  mit den Alkalimetallen in ihre Componenten, dadurch werden die Folgen des elektrolytischen Processes andere. Der galvanische Strom theilt sich in die anwesenden Salze im Verhältnisse ihrer Leitungsfähigkeit, es wird neben dem Alkalichlorid auch das  $\text{HgCl}$  durch die Elektrolyse zerlegt, das an der Kathode abgeschiedene  $\text{Hg}$  kann in reichlicherer Menge auftreten, weil seiner Ausscheidung keine widrigen Strömungen entgegen stehen. — Ich habe wiederholt die Beobachtung gemacht, dass in verdünnteren Lösungen die Verquiekung der Kathode leichter bewirkt wird, als wenn sehr concentrirte Lösungen der Elektrolyse unterzogen werden.

Die alkoholischen Lösungen leiten den elektrischen Strom schlechter als die wässerigen, auch zerfallen die Doppelchloride in diesen Lösungen nicht so leicht, wie dies in den wässerigen der Fall ist. Wenn nun gleich durch den galvanischen Strom auch in derartigen Flüssigkeiten die Spaltung chemischer Verbindungen bewirkt wird, so geht doch dieselbe langsamer vor sich und da das  $\text{HgCl}$  mit dem  $\text{Cl}$  der Alkaliverbindung der Anode zuwandert, so kommt es an der Kathode nur zu einer secundären Absecheidung des

Hg in unerheblicher Menge. Es ist deshalb ein alkoholischer Auszug der Harnsalze für den Nachweis des Hg eben nicht zu empfehlen. Das Verdunsten des Alkoholextractes aber behufs der Gewinnung einer wässerigen Lösung hat keinen Sinn, da etwas mehr oder weniger Salz in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit bei der Fällung des Hg insoferne ausser Betracht kommt, als gerade die Alkalichloride in die weingeistige Lösung eben so übergehen, wie in die wässerige.

Bei der Elektrolyse von KJ reichen Harnen, die unter Zusatz von  $\text{KClO}_6$  und  $\text{HCl}$  auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Volums eingedampft wurden, konnte in drei Fällen kein Quecksilber entdeckt werden. Nachdem jedoch diese Harnen mit Schwefelsäure, welche salpetrige Säure enthielt, versetzt und im Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Jod abgedunstet wurden, zeigte die Kathode bei der nochmals vorgenommenen Elektrolyse deutliche Spuren der Verquickung und die nachfolgende Glühprobe die entschiedenste Quecksilber-*Reaction*.

Es erscheint demnach rathlich, Untersuchungsobjecte, die Jodmetalle enthalten, vorerst ihres Jodgehaltes zu befreien. Es ist dies leicht möglich, wenn die Untersuchungsobjecte im Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure, die mit salpetriger Säure gesättigt ist, erwärmt werden.

## V.

Nachdem ich mich durch eine längere Reihe von Vorversuchen über die wichtigsten Umstände, welche bei der Analyse thierischer Substanzen auf Quecksilber beachtet werden müssen, belehrt hatte, ging ich daran, den Harn von Individuen zu untersuchen, welche eine Mercurialeur passirten. Bei der Wahl des Untersuchungsmateriales liess ich mich zunächst von jenen Rücksichten leiten, die gegenwärtig in Folge der Eingangs dieses Aufsatzes erwähnten Behauptungen über die Natur der constitutionellen Syphilis, das praktische Interesse des Arztes für sich in Anspruch nehmen.

Ich untersuchte Harn

1. von Individuen, die mit secundärer Syphilis behaftet, angeblich niemals mit Quecksilber behandelt wurden.
2. Harn von Individuen, die vor längerer Zeit eine Mercurialeur passirten.

3. Harn von Syphilitischen, welche zur Zeit als der Harn gesammelt wurde, eine Mercurialeur bestanden.

4. Harn von Kranken, die nach beendeter Mercurialeur mit Jodkalium behandelt wurden.

Ein glücklicher Zufall verschaffte mir den Harn von zwei Individuen — Vater und Sohn — die seit drei Jahren an Hydrargyrose litten und auf der Klinik des Herrn Prof. Dr. Škoda in Behandlung standen.

Die zur Untersuchung verwendete Harnmenge war stets beträchtlich, nur in einem Falle wurde der innerhalb 24 Stunden entleerte Harn zur Untersuchung benützt, bei allen anderen Fällen wurde der Gesammtharn von 3—6 Tagen dazu verwendet. Die Dauer der Einwirkung des galvanischen Stromes war meistens 18—24 Stunden. Herr Professor Dr. Sigmund sandte mir den Harn von 6 Individuen; das weitere Untersuchungsmateriale lieferte mir der Vorstand der syphilitischen Abtheilung des hiesigen Garnisonsspitals Herr Docent Dr. Reder, welcher persönlich dafür sorgte, dass die Individuen, deren Harn gesammelt wurde, die verordneten Arzneien pünktlich einnahmen, und dass die Sammlung und Aufbewahrung des Harns in einer Weise geschah, durch welche jede zufällige oder absichtliche Versudelung ausgeschlossen wurde. —

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen waren folgende:

Im Harn von Syphilitischen, die nie einer Mercurialeur unterzogen waren, liess sich durch Elektrolyse kein Quecksilber nachweisen.

Dasselbe negative Ergebniss stellte sich bei der Prüfung des Harns von Individuen heraus, die vor längerer Zeit eine Mercurialeur passirten. — Ein Individuum hatte im Jahre 1858 während einer längeren Cur im Ganzen 25 Gran Sublimat innerlich genommen, 9 Einreibungen, wahrscheinlich von je 2 Serupel stärkerer und ebenso viel schwächerer Quecksilbersalbe gemacht, 16 Flaschen Decoetum Zittmanni, dann 25 Flaschen Jodkalium à 1 Serupel verbraucht, endlich in Gräfenberg sich 3 Monate lang der Wassereur unterzogen. Im folgenden Jahre kamen die secundären Affectionen abermals zum Ausbruch, anderthalb Jahre nach der Quecksilbereur wurde der Harn untersucht.

Ein zweites Individuum hatte mit Ende December 1858 die Sublimateur beendet, wurde im Mai 1859 syphilitisirt, während dieser

Behandlung der von vier auf einander folgenden Tagen entleerte Harn mit negativem Resultate auf Quecksilber geprüft.

Bei einem dritten Individuum, welches vor 5 Monaten mit Sublimatpillen und Quecksilbereinreibungen behandelt wurde, war gleichfalls der Harn vom Quecksilber frei.

Ein weibliches Individuum hatte 45 Einreibungen mit grauer Salbe gemacht, dann einige Tage hindurch Jodkalium, endlich 3 Gran Sublimat erhalten. 14 Tage nach Beendigung der Cur, als Patientin genesen war, wurde der Harn 3 Tage lang gesammelt; in demselben konnte kein Quecksilber entdeckt werden.

Während des innerlichen Gebrauches von Mercurialpräparaten enthält der Harn constant Quecksilber. Ich habe 5 Fälle dieser Art untersucht, und bin bei jedem zu einem positiven Ergebnisse gelangt.

In dem einen Falle bekam der Kranke in getheilten Gaben täglich  $\frac{1}{5}$  Gran Quecksilberjodür ( $\text{Hg}_2\text{J}$ ). Der innerhalb 3 Tagen gesammelte Harn, in der Menge von nicht ganz 7 Litres, wurde unter Zusatz von  $\text{KClO}_6$  und  $\text{HCl}$  auf 1 Liter concentrirt, dann der Elektrolyse unterzogen. Die Kathode zeigte sich deutlich verquiekt und durch die Glühprobe war die Anwesenheit von  $\text{Hg}$  unzweifelhaft nachgewiesen. Um zu erfahren, ob in diesem Harn nicht auch durch chemische Fällungsmittel das Quecksilber entdeckbar sei, habe ich den Harn von weiteren 6 Tagen in der Gesamtmenge von 15 Litres nach der Zerstörung der organischen Substanz mittelst  $\text{KClO}_6$  und  $\text{HCl}$  auf 2 Litres eingedampft, dann Schwefelwasserstoffgas 12 Stunden lang in denselben eingeleitet. Nachdem sich die trübe Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen innerhalb 24 Stunden nicht klärte, so wurde sie vorsichtig abgegossen und der aus gelblichen Flocken und einem schwarzen pulverigen Niederschlag bestehende Bodensatz auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen, dann getrocknet, endlich so viel sich vom Filter durch Abreiben und Schaben mit einer Messerklinge gewinnen liess, mit trockener Soda gemengt, in einem Kugelhöhren geglüht. In dem verengten Röhrentheile war ein graulicher nicht deutlich erkennbarer Anflug, der in einer Jodatmosphäre ganz deutliche Krystalle von  $\text{HgJ}$  bildete. In einem zweiten Falle hatte Patient durch 20 Tage eine Sublimatpille à  $\frac{1}{5}$  Gran genommen. Der Harn, von den letzten 2 Tagen zur Untersuchung verwendet, ergab sehr starke Quecksilber-Reaction bei der Elektrolyse.

In einem dritten Falle hatte Patient 20 Einreibungen mit je 1 Scrupel *Unguentum mercuriale fortius* gemacht und  $2\frac{1}{2}$  Gran Sublimat innerlich genommen. Zur Zeit des Sublimatgebrauches wurde der Harn gesammelt, und nach dem Eindampfen elektrolytisch geprüft. Die Kathode zeigte sich sehr stark verquickt.

In einem vierten Falle wurden 8 Gran Sublimat innerlich genommen, 28 Einreibungen mit je 30 Gran *Ung. cinereum* gemacht und Gargarismen mit Sublimatlösungen angewendet. Der Harn war im Verlaufe der Sublimateur gesammelt. Es konnte in dem innerhalb 24 Stunden entleerten Harn Quecksilber, jedoch nur in Spuren entdeckt werden.

In einem fünften Falle konnten gleichfalls nur Spuren von Quecksilber gefunden werden. Patientin hatte kein Quecksilberpräparat innerlich genommen, sondern blos 38 Einreibungen à 30 Gran mit *Ung. cinereum* gemacht. Ob in diesem Falle nicht eine Verunreinigung des Harns mit Quecksilbersalze stattfand, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Den gegenwärtig ziemlich allgemein verbreiteten Ansichten über die Wirkungsweise des Jodkaliums auf Metalle, die im Organismus zurückgehalten werden, sind die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Harns von Individuen, welche unmittelbar nach der Sublimateur mit KJ behandelt werden, keineswegs günstig.

In den eben angeführten Fällen habe ich mich überzeugt, dass der Harn einige Tage hindurch nach beendeter Mercurialeur noch quecksilberhältig bleibt. Wird unmittelbar nach der Mercurialeur KJ gereicht, so erscheint der Quecksilbergehalt des Harns nicht vermehrt, eher vermindert und zwar um so beträchtlicher, ein je längerer Zeitraum nach beendeter Mercurialeur verstrichen war. Im dritten der vorerwähnten Fälle wurde sogleich Tags darauf nach beendeter Quecksilberbehandlung dem Kranken KJ (10 Gran täglich) gereicht. Es konnte im Harn allerdings noch Quecksilber nachgewiesen werden, die Stärke der Reaction stand aber der während der mercuriellen Behandlung erhaltenen weit nach. Im zweiten Falle wurde 8 Tage nach dem letzten Gebrauche von Quecksilber täglich 10 Gran Jodkalium dem Kranken gegeben. In dem von 4 Tagen gesammelten Harn konnte erst nach vollständiger Entfernung des Jod durch salpetrige Säure haltende Schwefelsäure eine kaum mehr wahrnehmbare Verquickung der Kathode bewirkt werden. Auch in einem

dritten Falle erwies sich der Quecksilbergehalt des Harnes während des Gebrauchs von Jodkalium geringer, als er während der mercuriellen Behandlung war. — Wenn gleich drei Versuche nicht hinreichen, die Frage, welchen Einfluss der Gebrauch des Jodkaliums auf die Ausscheidung des Quecksilbers durch den Harn übe, zu lösen, so lässt sich doch, ohne den Thatsachen Zwang anzuthun, so viel folgern, dass dieses Mittel nicht in allen Fällen diese Ausscheidung befördere.

Von den zwei Fällen von Hydrorgyrose standen mir nur geringe Harnmengen zu Gebote; sie betragen bei dem einen lethal endenden Falle kaum 1200 CC., bei dem anderen gegen 2 Litres. Demungeachtet waren die Quecksilber-Reactionen unvergleichlich stärker als in allen anderen Fällen. Die 1200 CC. Harn waren 2 Tage vor dem tödtlichen Ausgange gesammelt. Der Harn war trübe, reich an Eiweissstoffen und Eiterkörperchen; auf dem sechsten Theile seines Volums unter Zusatz von  $\text{KClO}_6$  und  $\text{HCl}$  eingedampft der elektrolytischen Prüfung unterzogen, war schon nach einstündiger Wirkung des elektrischen Stromes die ganze Kathode verquickt. Im Gehirne und in der Leber des Verstorbenen war gleichfalls Quecksilber mit Leichtigkeit nach der Zerstörung der organischen Substanz durch  $\text{KClO}_6$  und  $\text{HCl}$  auf elektrolytischem Wege nachzuweisen. Die Leber gab viel stärkere Quecksilber-Reactionen, als das Gehirn.

Nach dem Tode des Vaters hatte sich der Sohn der weiteren klinischen Behandlung entzogen, es konnte daher der Harn desselben nicht mehr zur Untersuchung gelangen. So war es unmöglich, die Beziehungen festzustellen, welche etwa zwischen der Ausscheidung des Quecksilbers und den weiteren Krankheits-Erscheinungen bestehen.

---

Die Ergebnisse der angeführten Untersuchungen dürften auf die Frage: „ob nach der Anwendung von Mercurial-Präparaten diese durch den Harn ausgeschieden werden“ eine unzweideutige Antwort sein, und da ich die auf elektrolytischem Wege erhaltene Fällung durch eine chemische Reaction einer bestätigenden Prüfung unterzog, so dürften die Bedenken, welche nicht ohne Grund gegen alle bisher bekannt gewordenen Angaben über das Vorkommen des Queck-

silbers in den thierischen Exereten erhoben werden können, behoben sein. — Es wäre nun die weitere Aufgabe, die quantitativen Ausscheidungs-Verhältnisse zu ermitteln, um zu erfahren, ob — wie dies der allgemeine Glaube ist — das Quecksilber nach dessen innerlichem oder äusserlichem Gebrauche in dem Organismus längere Zeit zurückbleibe, oder ob es theils durch den Harn, theils durch die Darmentleerungen während und kurz nach dem Gebrauche wieder ausgeführt werde.

Nach den Erfahrungen die ich bisher gewonnen, sind die nöthigen Vorarbeiten für die Lösung dieser Aufgabe erst zu machen. Die Elektrolyse ist allerdings das empfindlichste qualitative Reagens auf Quecksilber, zur quantitativen Bestimmung aber nicht ausreichend. Mit Schwefelwasserstoff gelänge es allerdings das Quecksilber vollständig zu fällen, die organischen Beimengungen des Niederschlages erschweren aber die Reinigung des Schwefelquecksilbers so sehr, dass sie ohne Verlust nicht durchzuführen ist.  $KClO_6$  und  $HCl$  sind unzulängliche Zerstörungsmittel der organischen Substanzen. Ich glaube für den Harn in der Schwefelsäure, welche mit salpetriger Säure gesättigt wird, ein wirksameres Spaltungsmittel gefunden zu haben. Ich muss aber damit noch weitere Erfahrungen sammeln, und deshalb vor der Hand die aufgeworfene Frage für eine offene erklären.

---